

# ANGEWANDTE CHEMIE

45. Jahrgang, S. 545—556

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 433

20. August 1932, Nr. 34

## Untersuchungen über die Ketenbereitung aus Aceton.

Von Dipl.-Ing. J. AL,

Laboratorium der N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij in Amsterdam.

(Eingeg. 28. April 1932.)

Obwohl viele Verbindungen<sup>1)</sup> bei höheren Temperaturen geringere oder größere Mengen Keten abspalten, kommen die meisten dieser Stoffe für eine praktische Darstellungsweise nicht in Betracht.

Die geeigneten Ausgangsmaterialien sind Aceton oder Essigsäureanhydrid. Da Keten bei der Synthese von Essigsäureanhydrid technische Anwendung findet, wurde von einer Bereitung von Keten aus Essigsäureanhydrid Abstand genommen und nur die Zersetzung von Aceton in Keten und Methan einer näheren Untersuchung unterzogen.

Die erste Veröffentlichung über Ketenbildung findet man bei Schmidlin und Bergmans<sup>2)</sup>; diese Autoren beschreiben die Zersetzung von Aceton bei Temperaturen zwischen 500 bis 600°.

Viele Angaben über die Darstellung von Keten sind in der Patentliteratur niedergelegt, vornehmlich was die beste Reaktionstemperatur und die Katalysatoren betrifft. Trotz der vielen katalytischen Stoffe, die genannt werden, findet man überall den Temperaturbereich von 600 bis 700° als das günstigste Gebiet für die Durchführung der Reaktion angegeben.

In der britischen Patentschrift 237 573 (1924) der Ketoid Co., sowie in der amerikanischen 1 602 699 (1926) werden als Katalysatoren Metallsulfate genannt, die sich bei 635° nicht zersetzen. E. Berl (Deutsche Patentschrift 536 423, 1930) verwendet Oxyde von V, Ce, Th, W und Al; auch wird als Katalysator Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> genannt. Die Patentschrift erwähnt 680° als geeignete Reaktionstemperatur.

### Zweck und Aufbau der Versuche.

Zweck der Untersuchung war, den Einfluß festzustellen, welchen eine Quarzfüllung des Reaktionsraumes auf die Ketenbildung ausübt. Zum Vergleich wurden außerdem einige Versuche mit Bimsstein mit und ohne Katalysator angestellt.

<sup>1)</sup> Hurd, The pyrolysis of carbon compounds, S. 586. Staudinger u. Kupfer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 503 [1912]. Hurd, Journ. Amer. chem. Soc. 45, 2095 [1923]. Hurd and Rocour, ebenda 45, 2167 [1923].

<sup>2)</sup> Schmidlin u. Bergmans, Ber. Dtsch. chem. Ges. 43, 2821 [1910].

Ketenbildung bei verschiedenen Temperaturen, Einführungsgeschwindigkeiten und Füllungen bei den Versuchen mit einer Quarzröhre.

Versuch-Nr.	Füllung des Reaktionsrohres	cm <sup>3</sup> Aceton p. Min. durchgeführt	Total Aceton in g durchgeführt	Menge des gebildeten Gases 1	Zusammensetzung des Gases in Vol.-%					Gebildetes Keten g	Temp. (max.) °C.	Ausbeute in % der Aceton-Keten-Umsetzung	Keten in g pro 1000 g durchgeführtes Aceton	Aceton zerstetzt %	Keten p. l. Katalysator Raum p. Stunde in g	
					CO <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>							
10	Quarzsplitt . .	10	1955	89,7	0,6	4,5	12,3	1,6	81,0	116	675	87	59,4	9,4	121	
11	desgl. . .	10	1915	93,0	0,6	4,7	13,5	1,9	79,3	130,6	675	89	68,2	10,6	136	
12	Bimsstein . .	10	1907	25,9	0,6	3,2	12,2	2,6	81,4	34,7	675	89	18,2	2,8	36,4	
13	Quarzsplitt . .	12,5	2396	134,7	0,5	4,5	13,6	1,1	80,3	184,3	690	85	76,8	12,5	192	
14	Bimsstein . .	12,5	3579	91,1	0,4	3,7	14,4	0,3	81,4	120,7	690	82	33,7	5,7	83,8	
15	Bimsstein . .	+ V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . .	12,5	2393	180,1	0,6	5,3	16,4	2,4	75,3	231,2	670	84	96,7	16,0	241
16	desgl. . .	12,5	1792	137,2	1,4	4,6	16,6	0,6	76,8	172,9	670	85	96,3	15,7	240	

## Temperaturverlauf im Quarzrohr — Entfernung in Zentimeter zwischen Eintrittsstelle und Ende des Pyrometers.

	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55
Versuch 10	472° C	515° C	548° C	586° C	612° C	635° C	655° C	675° C	665° C	645° C	615° C	472° C
Versuch 13	484° C	527° C	576° C	600° C	645° C	674° C	686° C	690° C	683° C	670° C	595° C	244° C

In anderen Fällen war die Temperaturverteilung analog.

wünschten Reaktionstemperatur an. Pro Füllung wurde in dieser Weise 8 g Ammoniumvanadat verwendet. Der Bimsstein wurde in allen Fällen im voraus durch Extraktion mit Königswasser und nachträgliche Waschung mit destilliertem Wasser bis zum Nachlassen der Chlorreaktion gereinigt.

## Zusammenfassung.

Bei der Darstellung von Keten aus Aceton bei einer maximalen Reaktionstemperatur von 675 bis 690° zeigt

sich, daß Ausbeuten von etwa 90% an Keten, berechnet auf zersetzes Aceton, erzielt werden können.

Beim Vergleich der Ausbeuten sieht man, daß Verwendung von Quarzsplitten als Füllung erhöhte Ketenbildung verursacht. Aus der Tabelle geht hervor, daß der Quarz als Füllmaterial dem Bimsstein vorzuziehen ist, während mit Vanadiumoxyd bedeckter Bimsstein eine höhere Ausbeute gibt als Quarz. [A. 41.]

### Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XIX. Automatische Gasanalyse in der chemischen Industrie durch Wärmeleitfähigkeitsmessung.

Von Dr. FR. LIENEWEG, Berlin-Siemensstadt.

Aus dem Wärmelaboratorium des Wernerwerks M der Siemens &amp; Halske A.-G. und dem Laboratorium der elektrischen Abteilung der W. C. Heraeus G. m. b. H.

(Eingeg. 11. April 1932.)

(Fortsetzung und Schluß aus Heft 33, S. 535.)

Die Wasserstoffbestimmung im Wassergas (I. G.) bzw. Kokereigas (Linde) ist nach der Leitfähigkeitsmethode durchzuführen, da vorhandene Beimengungen wie Kohlensäure, Methan und Kohlenoxyd die Genauigkeit der Wasserstoffanzeige nicht wesentlich beeinflussen. Eine Änderung des Methan- bzw. Kohlensäuregehaltes um 1% entspricht einer Wasserstoff-Fehlanzeige von nur  $\frac{1}{7}\%$ , da die Wärmeleitfähigkeiten gegenüber Luft sich wie 1 : 7 verhalten. Kohlenoxyd hat dieselbe Leitfähigkeit wie Luft, so daß eine Änderung des Kohlenoxydgehaltes ganz ohne Einfluß auf die Wasserstoffbestimmung ist. Die Kohlensäure- und Methankonzentration schwankt im Wasser- und Kokereigas nur um wenige Prozente. Die hierdurch hervorgerufenen Fehler bleiben deshalb immer unter  $\pm 0,5\%$  Wasserstoff. Mit dieser Genauigkeit kann deshalb eine Wassergas- bzw. eine Kokereigasanalyse immer durchgeführt werden. Erscheint diese zunächst auch als gering, so ist doch zu beachten, daß auch rein chemische Methoden bei betriebsmäßig durchgeföhrter Analyse diese Genauigkeit im Durchschnitt nicht erreichen. Eingehende Versuche haben ergeben, daß die mittels der Wärmeleitfähigkeitsmethode vorgenommene Wasserstoffbestimmung durchaus zuverlässig arbeitet.

Wird bei der Wassergas- bzw. Kokereigasanalyse als Vergleichsgas Knallgas oder eine Mischung von Wasserstoff-Stickstoff mit einer entsprechenden Leitfähigkeit benutzt, so ist die Kontrolle des Generatorgases auf seinen Wasserstoffgehalt mit Luft als Vergleichsgas durchführbar. Der Gehalt an Methan und Kohlensäure, der im Vergleich zu Wasserstoff nur von geringem Einfluß auf die Wärmeleitfähigkeitsänderung ist, bedingt bei wasserstofffreiem Gas eine Differenz seines Leitvermögens gegenüber Luft. Aus dem bekannten mittleren Kohlensäure- und Methangehalt läßt sich die Wärmeleitfähigkeitsdifferenz gegenüber Luft, ausgedrückt in Prozent Wasserstoff, berechnen. Man kann nun den Skalenanfang mit 0% Wasserstoffgehalt im Generatorgas zusammenlegen, wenn man mit dem am Meßgerät vorgesehenen Nullpunktschieber K (Abb. 1a) das Brückengleichgewicht um den so berechneten Wasserstoffgehalt in der diesem entgegengesetzten Richtung verschiebt.

Die Kenntnis des Wasserstoffgehaltes ist für die Bedienung von Generatoren erforderlich, weil ihr Nutzeffekt außer von dem Kohlensäuregehalt wesentlich von dem Wasserstoffgehalt der Gase abhängt. In Abb. 6 ist dieser Zusammenhang veranschaulicht<sup>12)</sup>. Die strichpunktier-ten Linien begrenzen den Bereich, in dem die Gaszusammensetzung im Generatorbetrieb schwankt.

Für die Verwendung von Kokereigas zur Synthese ist auch sein Sauerstoffgehalt zu bestimmen.

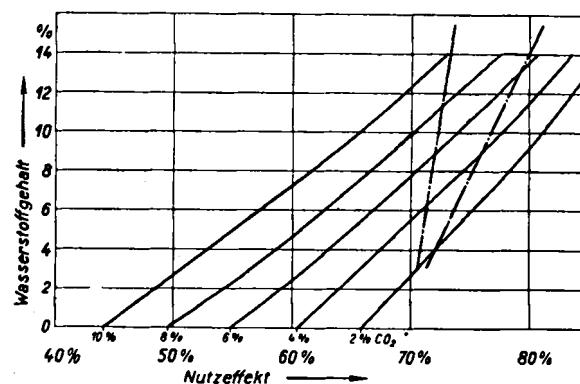


Abb. 6. Nutzeffekt eines Generators in Abhängigkeit vom Wasserstoff- und Kohlensäuregehalt der Gase.

Der Sauerstoffgehalt muß möglichst klein sein, damit ein reines Synthesengemisch erhalten wird. Er wird nach dem Differenzmeßverfahren bestimmt, indem der Sauerstoff mit dem Wasserstoff des Kokereigases verbrannt wird.

Der bei beiden Darstellungsmethoden erforderliche Stickstoffzusatz (flüssig oder gasförmig) zum Gas, durch den das richtige Stickstoffwasserstoffverhältnis eingestellt wird, muß in möglichst reiner Form zugegeben werden. Er ist deshalb auf seinen Sauerstoffgehalt hin zu untersuchen. Die Messung auf Grund der Wärmeleitfähigkeitsunterschiede von Sauerstoff und Stickstoff kann durchgeführt werden, wenn die Betriebsstromstärke der Brückenanordnung so groß gewählt wird, daß im Galvanometerzweig der Brücke selbst bei den gerin-

<sup>12)</sup> Nach Terres, Gas- u. Wasserfach 1928, Heft 50, S. 1205, berechnet.